

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2009년 7월 30일 (30.07.2009)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2009/093862 A2

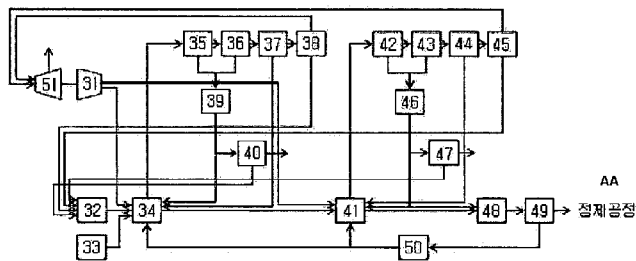
- (51) 국제특허분류: C07C 51/265 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/000360
- (22) 국제출원일: 2009년 1월 23일 (23.01.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2008-0007998 2008년 1월 25일 (25.01.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 삼성석유화학(주) (SAMSUNG PETROCHEMICAL CO., LTD.) [KR/KR]; 울산광역시 남구 부곡동 500 번지, 680-110 Ulsan (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 주영환 (CHU, Young Hwan) [KR/KR]; 울산광역시 남구 무거동 무거한라아파트 4 차 1502 호, 680-190 Ulsan (KR). 박찬식 (PARK, Chan Sik) [KR/KR]; 울산광역시 남구 무거 2 동 옥현주공 316 동 1307 호, 680-192 Ulsan (KR). 김현식 (KIM, Hyun Sig) [KR/KR]; 울산광역시 남구 무거 1 동 굴화주공아파트 107 동 1602 호, 680-755 Ulsan (KR). 김인혁 (KIM, In Hyuk) [KR/KR]; 부산광역시 금정구 구서동 379-20, 609-310 Busan (KR).
- (74) 대리인: 함현경 (HAM, Hyun-Kyung); 서울특별시 중구 충무로 3 가 60-1 극동빌딩 14 층, 100-705 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHOD FOR PREPARING TEREPHTHALIC ACID EMPLOYING MULTI-STEP OXIDATIONS

(54) 발명의 명칭: 다단계의 산화방식을 적용한 친환경적인 테레프탈산 제조방법

Fig. 2



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a terephthalic acid via a paraxylene liquid phase oxidation, more particularly comprising a first oxidation reaction to obtain the terephthalic acid and a paratoluic acid in which the paraxylene is oxidized in a first oxidation reactor at 100~170°C in the presence of a water solvent and a first catalyst including a manganese salt and a cobalt salt, and a second oxidation reaction to obtain the terephthalic acid in which the unreacted paraxylene in the first oxidation reaction and a reaction resultant are oxidized in a second oxidation reactor at 150~220°C in the presence of a water solvent and a second catalyst including a manganese salt and a cobalt salt, characterized in that the concentration of paraxylene in the liquid of the first oxidation reactor is adjusted to 30~90 wt %.

(57) 요약서: 본 발명은 파라자일렌의 액상산화(liquid phase oxidation)에 의해 테레프탈산을 제조하는 방법으로서, 구체적으로 제 1 산화반응기에서 물 용매와, 망간염 및/또는 코발트염을 포함하는 제 1 촉매의 존재 하에 100~170°C에서 상기 파라자일렌을 산화시켜 테레프탈산 및 파라톨루익산을 얻는 제 1 산화반응; 및 제 2 산화반응기에서 물 용매와, 망간염 및/또는 코발트염을 포함하는 제 2 촉매의 존재 하에 150~220°C에서 상기 제 1 산화반응의 미반응된 파라자일렌 및 반응 결과물을 산화시켜 테레프탈산을 얻는 제 2 산화반응을 포함하고, 상기 제 1 산화반응의 시작점에서 상기 제 1 산화반응기 내 액체 중 상기 파라자일렌의 농도를 30~90wt%로 조절하는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법을 제공한다.

WO 2009/093862 A2

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

다단계의 산화방식을 적용한 친환경적인 테레프탈산 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 기존에 사용하던 아세트산(acetic acid)과 같은 저분자량 카르복실산이 아닌 물을 산화공정의 반응용매로 사용하고, 2단계의 산화반응을 수행하며 원부재료의 연소손실을 최소화하면서 수율을 최대화할 수 있는 친환경적인 테레프탈산의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 테레프탈산은 광범위한 종류의 제품 원료로 사용되는 유용한 화합물로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에스테르 섬유, 포장 및 용기용 폴리에스테르 필름의 주원료로 사용된다. 테레프탈산은 전 세계에서 연간 5,000만톤 이상 제조되며 단일 공장에서 연간 10만톤 내지 80만톤 이상 제조 가능하다.
- [3] 테레프탈산은 산화제로서 공기 또는 기타 산소분자를 공급원으로 사용하고, 액상에서 하나 이상의 중금속 화합물 및 하나 이상의 반응 촉진제 화합물을 촉매로 사용하여 파라자일렌(p-xylene)의 발열 산화반응에 의해 생성될 수 있다.
- [4] 이러한 액상 산화반응을 사용하여 파라자일렌을 산화시키는 방법은 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 예를 들면 미국 특허 제2,833,816호에서 Saffer 등은 파라자일렌을 이에 상응하는 방향족 카르복실산으로 산화시키는 방법을 기재하였다.
- [5] 도 1은 미국 특허 제2,833,816호에 따라 파라자일렌으로부터 테레프탈산을 제조하는 공정도이다. 도 1에서 보는 바와 같이 테레프탈산 제조의 경우, 일반적으로 원료인 파라자일렌과 용매인 아세트산은 액상이므로 원료 혼합조(2)에서 충분히 혼합하여 반응기(3) 내부로 펌프를 통해 공급해 주며, 공기와 같은 산소 공급원은 압축기(1)를 통해 반응기 내부로 투입해 준다.
- [6] 반응이 진행되면 물이 부산물로서 생성됨과 동시에 용매와 파라자일렌의 부분적인 연소로 인해 일산화탄소 및 이산화탄소가 생성된다. 반응촉진제로 브롬을 사용하게 되면 메틸브로마이드(methyl bromide)가 생성될 수도 있다. 공기가 산소분자의 공급원으로 사용될 경우, 반응에서 방출되는 기체 내에는 일산화탄소와 이산화탄소, 메틸브로마이드 이외에도 질소 기체 및 미반응 산소 기체를 함유하게 된다.
- [7] 산화반응으로 인해 발생하는 열량은 물과 아세트산의 혼합용매를 기화시킨 후 하나 이상의 상부 응축장치(4)에서 응축시켜 다시 반응기(3) 내부로 환류시킴으로써 효과적으로 제거할 수 있다.
- [8] 이때 반응기 내부의 물 농도를 일정하게 유지하기 위해서는 응축된 용매 중 반응기 내에서 새로 생성된 양만큼의 물을 반응기 외부로 퍼지해 주어야 한다.

하지만 응축물에는 물과 아세트산이 공존하므로 퍼지되는 응축물은 증류탑(12)과 같은 분리장치를 이용하여 물과 아세트산으로 분리한 후, 아세트산만 다시 원료 혼합조(2)로 회수해 주어야 한다.

- [9] 응축되지 않는 방출가스는 메틸브로마이드와 같은 환경적으로 유해한 물질들을 우선적으로 제거해 주기 위해서 별도의 처리장치(14)를 필요로 한다. 이러한 장치를 통과함으로써 방출가스는 환경적으로 허용되는 용출물을 형성하며 다시 가스 익스팬더(gas expander)(15)를 통해 운행토록 함으로써 방출가스가 가지는 상당량의 에너지 중 일부를 전력으로 회수할 수 있다.
- [10] 앞서 언급한 산화반응 시스템은 반응의 수율을 95% 이상 보장하고 반응 진행 과정에서 생성되는 4-카르복시벤즈알데히드(4-carboxybenzaldehyde) 및 파라톨루익산(p-toluic acid) 등과 같은 반응 중간체의 양을 최소화시켜 선택성 측면에서도 매우 우수하므로 대부분의 상업화된 테레프탈산 제조공정에서 채택되고 있다.
- [11] 그러나 이러한 장점에도 불구하고 기존의 산화반응 시스템은 경제적, 환경안전적 관점에서 개선되어야 할 다양한 문제점도 또한 내포하고 있다.
- [12] 가장 중요한 문제점 중 하나는 반응촉진제로 브롬을 주로 사용한다는 점이다. 브롬은 산화반응을 개시하고 촉진하는 중요한 역할을 하지만 각종 설비부식을 유발함으로써 사용 가능한 재질을 티타늄과 같은 특수 내부식성 물질로 국한할 뿐만 아니라 주기적인 설비 교체를 야기한다.
- [13] 더욱 심각한 것은 브롬은 인체에 지극히 유해하여 미량이라도 접촉 및 흡입하게 되면 치명적인 결과를 가져올 뿐만 아니라 사업장 환경을 악화시키고 공해를 유발시키는 물질이므로 향후 사용에 있어 많은 제약이 따를 것이라는 점이다.
- [14] 기존 반응 시스템의 또 다른 중요한 문제는 반응 용매로서 아세트산을 사용한다는 점이다. 아세트산은 물에 비해 중금속 촉매와 반응촉진제 간에 복합체(complex)를 생성시키는 확률을 증가시킴으로써 반응의 촉매작용을 도와주는 역할을 하지만 산화반응 중 연소로 인해 일부가 일산화탄소 및 이산화탄소의 형태로 손실될 뿐만 아니라 일부는 휘발성이 높은 메틸아세테이트(methyl acetate)로 전환되어 기화함으로써 용매로서 역할을 하지 못하므로 경제적인 관점에서 불리한 면이 있다. 대부분의 공정에서 메틸아세테이트를 다시 아세트산으로 전환하여 회수하는 메틸아세테이트 회수 시스템(13)이 설치되어 있기는 하나 아세트산으로의 전환율이 100%에 미치지 못하므로 아세트산으로 회수하는 데에 한계가 있는 실정이다.
- [15] 실제로 상업화된 공정에서 원료인 파라자일렌의 비용을 제외하면 아세트산 비용이 제조원가의 가장 큰 부분을 차지하고 있다. 그리고 아세트산은 반응 부산물인 물과 끓는점 차이가 크게 나지 않기 때문에 산화반응기 내에서 항상 물과 함께 기화되며, 따라서 물로부터 아세트산을 분리, 회수하기 위해서 다량의 에너지가 소모된다. 그 밖에도 아세트산을 공정으로부터 회수하기 위한 많은

- 설비(9, 11, 12, 13)가 추가됨으로 인해서 전체 공정이 복잡해지는 단점이 있다.
- [16] 한편 아세트산은 용매로서 회수해야 할 물질임과 동시에 테레프탈산을 고순도로 정제할 경우에 사전에 제거되어야 할 물질이기도 하다. 고순도 테레프탈산 제조에 사용되는 정제공정은 주로 물을 사용하여 중간체 및 불순물들을 세척하는 기능을 하며 아세트산이 정제공정으로 유입되어서는 안 된다. 따라서 산화공정과 정제공정은 별도로 엄격히 분리되어 운영되어야 하며, 이로 인해 전체 공정 설비가 복잡해지는 문제가 발생한다.
- [17] 아세트산은 기타 산 물질에 비해 산도가 약하기는 하나 반응 온도와 같은 고온에서 사용될 경우, 자재를 부식시키는 성질을 가지므로 반응기 및 주변 설비에 고가의 내부식 자재를 사용해야 하며 이는 설비 투자비 관점에서 또한 불리하다. 브롬과 마찬가지로 아세트산 역시 인체에 매우 유해하고 악취를 유발하여 작업장 환경을 악화시키는 물질이며 향후 규제 대상이 될 가능성이 높은 물질이다.
- [18] 따라서, 최근의 친환경 공정 개발에 대한 사회적 요구, 공정 단순화, 경제성 제고 관점에서 새로운 테레프탈산 제조공정 개발에 대한 필요성이 강력히 대두되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] 본 발명은 경제적, 환경안전적 관점에서 불리한 기존의 브롬과 같은 반응촉진제와 아세트산 용매를 사용하지 않고, 물 용매에서 코발트와 망간의 조합만을 촉매로 사용하여 파라자일렌의 산화반응을 수행함으로써 친환경적이면서도 단순한 공정구조로 테레프탈산을 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.
- [20] 또한, 본 발명은 파라자일렌의 연소를 감소시켜 실질적으로 테레프탈산의 수율을 증가시킬 수 있는 테레프탈산 제조 방법을 제공하고자 한다.

기술적 해결방법

- [21] 본 발명은 파라자일렌의 액상산화(liquid phase oxidation)에 의해 테레프탈산을 제조하는 방법으로서, 제1산화반응기에서 물 용매와, 망간염 및 코발트염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 제1촉매의 존재 하에 100~170°C에서 상기 파라자일렌을 산화시켜 테레프탈산 및 파라톨루익산을 얻는 제1산화반응; 및 제2산화반응기에서 물 용매와, 망간염 및 코발트염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 제2촉매의 존재 하에 150~220°C에서 상기 제1산화반응의 미반응된 파라자일렌 및 반응 결과물을 산화시켜 테레프탈산을 얻는 제2산화반응을 포함하고, 상기 제1산화반응의 시작점에서 상기 제1산화반응기 내 액체 중 상기 파라자일렌의 농도를 30~90wt%로 조절하는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법을 제공한다.
- [22] 이하, 도 2를 참고로 하여 본 발명에 따른 테레프탈산의 제조방법에 대하여 본

발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여기에서 설명하는 일실시예에 한정되지 않는다.

- [23] 본 발명은 브롬과 같은 반응개시제를 사용하지 않을 뿐만 아니라 아세트산을 용매로 사용하지 아니하는 것이 하나의 특징이므로, 아세트산과 브롬을 사용함으로써 인해 발생하는 환경오염 및 유독성 문제를 원천적으로 방지하고, 설비의 재질에 대한 제약을 완화할 수 있으며, 전체 공정을 단순화함으로써 경제적인 효과를 극대화 할 수 있다. 그러나, 동일한 반응 온도와 압력에서 기존 반응계보다 반응속도는 다소 떨어질 수 있으므로, 테레프탈산 생성 과정 중의 반응 중간체 생성량이 많은 편이나, 반응 중간체는 분리 후 재활용이 가능하므로, 재활용이 불가능한 파라자일렌의 연소를 반응 과정에서 최소로 줄이는 것이 중요하다.
- [24] 따라서, 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하고자 반응계를 2단계로 분할하여 제1산화반응은 저온에서 주로 파라자일렌을 파라톨루익산으로 전환하는 반응을 수행하고, 제2산화반응은 고온에서 미반응된 파라자일렌과 파라톨루익산을 테레프탈산으로 전환하는 반응을 수행하고, 상기 제1산화반응의 시작점에서 상기 제1산화반응기 내 액체 중 상기 파라자일렌의 농도를 30~90wt%로 조절함으로써, 전체 반응에서의 파라자일렌의 연소를 최소화하는 것이 다른 특징이다.
- [25] 제1산화반응에서 우선적으로 파라자일렌을 일부 산화시킨 후 제2산화반응에서 나머지 산화반응을 수행하게 되므로, 원료의 체류시간을 연장시켜 테레프탈산의 수율을 극대화시키는 효과도 기대할 수 있다.
- [26] 이러한 다단계 산화반응 시스템의 핵심 원리는 파라자일렌에서 파라톨루익산으로의 전환 반응은 상대적으로 적은 에너지를 필요로 하여 저온에서도 충분히 진행되며 파라톨루익산에서 테레프탈산으로의 전환 반응은 보다 많은 에너지를 필요로 하여 고온에서 진행되어야 하므로, 연소가 잘 되는 파라자일렌을 저온에서 파라톨루익산으로 우선 전환시킴으로써 고온에서 파라자일렌의 연소를 최대한 억제할 수 있다는 것이다.
- [27] 또한, 본 발명자는 저온에서 수행되는 제1산화반응에서 파라자일렌 농도가 클수록 파라자일렌 연소가 감소할 뿐만아니라 4-CBA 생성이 감소하는 것을 발견하였다(참조에 1 및 2). 즉, 제1산화반응에서 파라자일렌 농도가 높을수록 반응성능이 좋다.
- [28] 한편, 이러한 다단계 방식의 산화반응 시스템은 각 반응 단계별로 반응이 원하는 방향으로 진행되기 위한 고유의 원료 혼합물의 조성과 촉매 비율이 존재하므로 반응 단계마다의 특성을 잘 고려하여 구성을 하여야 제품 수율을 극대화 시키면서 동시에 운전 중 전체 공정의 물질별 밸런스를 일정하게 유지할 수 있다.
- [29] 1. 제1산화반응

- [30] 제1산화반응의 온도 범위는 테레프탈산을 제조하는 통상적인 산화반응의 온도 범위보다 다소 낮은 100~170°C, 바람직하게는 130~160°C가 적당하다. 반응 온도가 이 온도 범위보다 낮으면 파라자일렌의 전환율이 매우 떨어지며, 높으면 파라자일렌의 연소량이 증가한다.
- [31] 제1산화반응의 압력 범위는 반응 온도에서 반응물이 액상으로 존재할 수 있는 정도면 충분하며 5~25kgf/cm²g, 더 바람직하게는 12~18kgf/cm²g가 적당하다.
- [32] 제1산화반응에서는 알킬기가 2개인 파라자일렌으로부터 하나의 알킬기가 카르복실기로 전환된 파라톨루익산을 제조하는 것이 주 목적이므로 제1산화반응기 내 파라자일렌의 농도가 제1산화반응기 내 액체의 30~90wt%, 바람직하게는 30~60wt%가 적당하다. 파라자일렌의 농도가 이 범위보다 낮으면 파라자일렌 연소가 증가할 뿐만 아니라 생산성 측면에서 이득이 없으며, 높으면 미 반응 파라자일렌의 양이 증가하여 다단계 산화반응의 의미가 퇴색된다.
- [33] 용매로 사용되는 물의 농도는 파라자일렌의 연소 및 파라톨루익산으로의 산화반응의 속도를 결정하는 인자이며 제1산화반응기 내 액체 중 1~80wt%, 바람직하게는 30~60wt%가 적당하다. 물의 농도가 이 범위보다 낮으면 파라자일렌의 연소가 급격히 증가하고, 높으면 반응속도가 느려져 생산성이 떨어진다.
- [34] 본 발명은 파라자일렌이 테레프탈산으로 전환되는 과정에서 생성되는 파라톨루익산을 원료이자 용매로서 활용하는 것을 또다른 특징으로 한다.
- [35] 상기 언급한 반응 시스템은 화학적인 관점에서 반응 중간체인 파라톨루익산을 용매로 활용함으로써 망간과 코발트 촉매의 조합만으로도 테레프탈산으로의 전환 반응에 대한 반응성을 충분히 확보하였으나, 파라톨루익산의 생성을 원활하게 수행하기 위해서 파라톨루익산을 투입하는 것이 좋다. 예컨대, 원료 혼합조(32)를 통해 피드(feed)로 파라톨루익산을 투입한다. 반응이 진행되는 온도에서 상기 파라톨루익산은 액상으로 유지되어 반응 용매로서 작용을 하며, 이로 인해 파라톨루익산이 산성 용매 역할을 수행하여 산화반응을 촉진시킨다. 이때 파라톨루익산의 농도는 제1산화반응기 내 액체 중 1~70wt%, 바람직하게는 5~50 wt%가 적당하다. 파라톨루익산의 농도가 이 범위보다 높으면 원료비용 증가로 인해 경제성이 없다. 또, 저온에서는 파라자일렌이 상대적으로 많아야 반응이 진행되며 파라톨루익산의 농도가 70 wt %를 초과하게 되면 반응이 일어나지 않는다. 한편, 파라톨루익산의 농도가 이 범위보다 낮으면 반응속도가 저하되어 또한 생산성이 떨어진다.
- [36] 파라톨루익산은 상온에서 고체 상태로 매우 안정하나, 온도를 충분히 올려 주면 액체 상태로 상 변이가 일어나며, 고온에서는 물에 대한 용해도도 급격히 증가한다. 따라서 파라톨루익산은 반응 온도에서 액상의 용매로서 작용을 하는데 있어 문제가 없으며, 아세트산 등과 같은 저분자량 카르복실산에 비해 휘발성도 낮아 반응 진행 도중에 반응기 상부로 기화되는 양도 적다. 다시 말해, 반응 과정 중에 기화되는 물질은 미반응된 파라자일렌과 물이 대부분이므로,

유기용매를 회수하는 설비가 필요 없고 파라자일렌을 회수하는 설비만 있으면 되므로 전체 공정이 매우 단순해지는 효과가 있다.

- [37] 한편, 파라톨루익산은 파라자일렌이 테레프탈산으로 전환되는 과정에 생성되는 중간체이므로 산화반응을 통해 테레프탈산으로 일부 전환이 된다. 반응기 내 파라톨루익산의 농도는 체류시간에 따라서 변화하는데, 체류시간이 길 경우 테레프탈산으로의 전환이 많이 일어나 파라톨루익산의 농도가 감소하고, 체류시간이 짧을 경우 테레프탈산으로의 전환은 충분히 일어나지 않는 반면 파라자일렌의 파라톨루익산으로의 전환은 많이 일어나 파라톨루익산의 농도가 상대적으로 증가하게 된다. 따라서 파라톨루익산의 농도를 반응기 내에서 적정 수준으로 유지하기 위해서는 체류시간을 적절히 조절하는 것이 필요하다.
- [38] 제1산화반응의 반응 시간은 0.5~4시간, 더 바람직하게는 1~3시간 내외가 적당하다. 반응 시간이 너무 짧으면 파라자일렌의 전환율이 떨어지고, 너무 길면 테레프탈산 생성이 많아져 제2산화반응에서 농도 조절이 올바르게 이루어지지 않는다.
- [39] 제1축매는 코발트 아세테이트 또는 망간 아세테이트 또는 이들의 적절한 조합을 사용하며, 제1축매 총량이 제1산화반응기 내 액체 중의 200~10,000ppm, 바람직하게는 1,000~7,000ppm이 되도록 투입하는 것이 적당하다. 이 범위보다 제1축매를 많이 사용하게 되면 원료비용 증가로 인해 경제적으로 이득이 없고, 적게 사용하면 반응성이 떨어지게 되어 원료의 연소로 인한 손실이 오히려 증가한다. 제1축매에서 망간염/코발트염의 비율은 중량비로 0~10, 바람직하게는 0.5~5이 적당하며, 이는 이어지는 제2산화반응에서 제1산화반응의 축매 비율이 그대로 유지되므로 두 단계의 반응 성능 모두를 고려하여 결정되어야 하기 때문이다. 이 비율 범위를 벗어날 경우에는 제1산화반응 또는 제2산화반응의 반응성이 감퇴하여 생산성이 떨어지거나 파라자일렌의 연소가 증가한다.
- [40] 2. 제2산화반응
- [41] 제1산화반응에서 생성되는 결과물의 전부, 그리고 선택적으로 반응 이후 고액분리기(49)를 통해 고체인 테레프탈산으로부터 분리되는 액상의 반응 중간체 및 축매 등의 환류 스트림이 합쳐져 제2산화반응기(41)로 투입된다.
- [42] 제2산화반응에서는 주로 제1산화반응에서 다량 생성된 파라톨루익산이 테레프탈산으로 전환된다. 제1산화반응에서 미반응되고 잔존하는 파라자일렌도 상당수 제2산화반응기로 투입되는데 이들은 제2산화반응에서 파라톨루익산 또는 테레프탈산으로 전환된다.
- [43] 제1산화반응에서 연소되기 쉬운 파라자일렌의 상당량이 파라톨루익산으로 이미 전환되었으므로 제2산화반응은 고온에서 수행해도 상대적으로 연소 손실이 감소하는 효과를 기대할 수 있다. 제2산화반응의 반응 온도는 제1산화반응의 반응 온도보다 다소 높은 150~220°C, 바람직하게는 170~200°C가 적당하다.

- [44] 제2산화반응의 반응 압력도 반응 온도의 상승에 따라 반응물이 액상으로 존재하기 위해서 10~30kgf/cm²g, 바람직하게는 12~20kgf/cm²g로 상승시킬 수 있다.
- [45] 제2산화반응에서 반응물의 농도는 하기와 같이 고온에서 테레프탈산의 수율이 최대화될 수 있도록 조정한다.
- [46] 제2산화반응에서도 역시 물을 용매로 사용하며 물 농도는 제2산화반응기 액체 중 30~80wt%, 바람직하게는 45~75wt%가 적당하다. 물 농도는 이 범위보다 높을 경우 반응 속도가 저하되어 생산성이 떨어지며, 낮을 경우 파라자일렌 또는 파라톨루익산의 연소가 증가하여 경제적 이득이 없다.
- [47] 제2산화반응에서는 가장 큰 특징으로서 테레프탈산의 생성량을 증대시키기 위해 제1산화반응과는 달리 파라톨루익산의 사용량을 증가시킨다. 제2산화반응에서의 파라톨루익산의 초기농도는 제2산화반응기 내 액체 중 20~70wt%, 바람직하게는 25~55wt%가 적당하다. 이러한 범위의 파라톨루익산의 농도는 제1산화반응의 결과로서 자동적으로 조정이 된다. 파라톨루익산의 농도가 주어진 범위보다 낮으면 산성 용매로서의 기능이 떨어지게 되어 반응속도가 저하될 뿐만 아니라 테레프탈산 수율이 감소하며, 높으면 원료비용 증가로 인해 경제성이 감소할 뿐만 아니라 반응성도 떨어진다. 최소한의 파라자일렌과 물이 존재해야 반응이 진행되기 때문이다.
- [48] 제1축매가 제1산화반응 결과물과 함께 제2산화반응기로 투입되므로 제2축매는 제1산화반응의 결과에 따라 그 농도나 비율이 자동적으로 결정되나 필요 시 외부에서 축매를 보충해 줄 수 있다. 물 용매에서 테레프탈산의 수율을 극대화시키기 위해서 코발트염보다 망간염을 주 축매로 사용한다. 이는 화학적으로 물이 코발트의 축매기능을 방해하는 작용을 하여 결과적으로 물 용매 사용 시에는 망간이 반응에 더 중요한 역할을 하기 때문이다.
- [49] 제2축매의 농도는 제2산화반응기 내 액체 중 1,000~10,000ppm, 바람직하게는 2,000~6,000ppm이 적당하다. 제2축매의 농도가 이 범위보다 높으면 파라자일렌 또는 파라톨루익산의 연소가 증가하며, 낮으면 반응속도가 감소하여 생산성이 떨어진다. 제2축매에서 망간염/코발트염의 비율은 0~10, 바람직하게는 0.5~5가 적당하다. 제2축매의 농도와 망간/코발트의 비율은 앞서 언급한대로 제1산화반응과의 밸런스 상의 연계성을 고려하여 적절한 범위 내에서 결정되어야 한다.
- [50] 제2산화반응에서 반응시간은 0.5시간~5시간, 바람직하게는 1~3시간이 적당하며, 반응시간이 이 범위보다 짧으면 테레프탈산으로의 완전한 전환이 이루어지지 않아 중간체 생성량이 많아지며, 길면 파라자일렌 또는 파라톨루익산의 연소 손실이 증가될 뿐만 아니라 파라톨루익산 양의 지나친 감소로 인해 용매로서 기능을 충분히 수행할 수 없는 결과를 초래한다. 뿐만 아니라 반응시간을 길게 고려할 경우, 원부재료의 반응기 내 체류시간을 증가시켜야 하므로 상업화 시에 반응기의 크기가 매우 커지는 문제가 발생하고 따라서 투자비 측면에서 경제적 이득이 감소한다는 점도 명심해야 한다.

- [51] 본 발명의 제조방법에서 반응계는 상기 제1산화반응 및 제2산화반응의 2단계 만으로 한정되는 것은 아니며, 이후 추가적인 산화반응을 포함할 수 있다.
- [52] 한편, 산화반응 이후 고액분리기(49)를 통해 고체인 테레프탈산으로부터 분리되는 액상의 반응 중간체 및 촉매의 환류 스트림은 상기 제1산화반응기(34) 및/또는 제2산화반응기(41)로 투입될 수 있다.
- [53] 3. 파라자일렌 및/또는 물 회수 공정
- [54] 파라자일렌은 휘발성이 매우 높아 산화 반응에 참여하지 않고 반응기(34, 41) 상부로 물과 함께 기화되는 양이 매우 많으므로 반드시 회수하여 반응기(34, 41)로 회수하는 것이 바람직하다. 따라서 파라자일렌은 우선적으로 일련의 응축기를 사용하여 물과 함께 응축시킬 수 있다.
- [55] 본 발명에 따른 테레프탈산의 제조방법에서, 상기 제1산화반응 중 상기 제1산화반응기의 상부로 기화되는 미반응된 파라자일렌 및 물을 포함하는 기체는 제1산화반응기 상부 응축기에서 응축되어 회수되고, 상기 제1산화반응기 상부 응축기에서 미응축되는 기체 내에 포함되는 파라자일렌은 흡착설비에서 회수되며;
- [56] 상기 제2산화반응 중 상기 제2산화반응기의 상부로 기화되는 미반응된 파라자일렌 및 물을 포함하는 기체는 제2산화반응기 상부 응축기에서 응축되어 회수되고, 상기 제2산화반응기 상부 응축기에서 미응축되는 기체 내에 포함되는 파라자일렌은 흡착설비에서 회수될 수 있다.
- [57] 이때, 상기 제1산화반응기 상부 응축기는 n 개($n=2\sim 10$ 의 정수)이며, 상기 제1산화반응기의 상부로 기화되는 기체를 응축시키는 응축기의 순서에 따라 차례로 제1산화반응의 제1응축기, 제1산화반응의 제2응축기, ..., 제1산화반응의 제 n 응축기라고 할 때,
- [58] 상기 제1산화반응의 제1응축기 및 제1산화반응의 제2응축기에서 응축되는 응축물은 제1산화반응기 및 디칸터로 투입되며, 상기 디칸터로 투입되는 응축물은 상 분리된 후 파라자일렌은 원료 혼합조로 투입되고 물은 계외로 방출되며,
- [59] 상기 제1산화반응의 제3응축기 내지 제1산화반응의 제 n 응축기에서 응축되는 응축물은 제1산화반응기로 투입될 수 있다.
- [60] 또한, 상기 제2산화반응기 상부 응축기는 m 개($m=2\sim 10$ 의 정수)이며, 상기 제2산화반응기의 상부로 기화되는 기체를 응축시키는 응축기의 순서에 따라 차례로 제2산화반응의 제1응축기, 제2산화반응의 제2응축기, ..., 제2산화반응의 제 m 응축기라고 할 때,
- [61] 상기 제2산화반응의 제1응축기 및 제2산화반응의 제2응축기에서 응축되는 응축물은 제2산화반응기 및 디칸터로 투입되며, 상기 디칸터로 투입되는 응축물은 상 분리된 후 파라자일렌은 원료 혼합조로 투입되고 물은 계외로 방출되며,
- [62] 상기 제2산화반응의 제3응축기 내지 제2산화반응의 제 m 응축기에서 응축되는

- 응축물은 제2산화반응기로 투입될 수 있다.
- [63] 이때, 상기 제1산화반응기 상부 응축기 및 상기 제2산화반응기 상부 응축기는 각각 3개인 것이 바람직하다. 즉, 상기 n 및 m은 3이 바람직하다.
- [64] 응축시키는 온도에 따라 응축물 중 파라자일렌과 물의 조성이 달라진다. 예를 들어 상대적으로 높은 온도에서 응축이 이루어지면 파라자일렌의 응축이 많이 되지 않아 파라자일렌 대비 물 농도가 높아지며, 낮은 온도에서 응축이 이루어지면 파라자일렌의 응축이 많이 되어 파라자일렌 대비 물 농도가 낮아진다.
- [65] 예컨대, 제1산화반응기 상부 응축기 중 제1응축기의 온도는 120 내지 160 °C로 조절하고, 제2응축기의 온도는 80 내지 120 °C로 조절하고, 제3응축기 내지 제n응축기의 온도는 각각 독립적으로 10 내지 80 °C로 조절하는 것이 바람직하다. 또, 제2산화반응기의 경우 반응기 내 물 농도가 제1산화반응기보다 높으므로 상부 응축기의 온도가 제1산화반응기 상부 응축기보다 높게 유지가 되어야 응축되는 물의 양이 비슷해져 반응기 내 적절한 물 농도 조절이 가능하다. 따라서 제2산화반응기 상부 응축기 중 제1응축기의 온도는 140 내지 180 °C로 조절하고, 제2응축기의 온도는 120 내지 160 °C로 조절하고, 제3응축기 내지 제n응축기의 온도는 각각 독립적으로 20 내지 120 °C로 조절하는 것이 바람직하다.
- [66] 제1응축기(35, 42) 또는 제2응축기(36, 43)에서 응축된 응축물은 물 농도가 파라자일렌 농도보다 높은 편이므로 반응기 내 물 농도를 일정하게 유지시키기 위해, 일부는 반응기(34, 41)로 바로 환류되고, 나머지는 디캔터(40, 47)로 보내져 물과 파라자일렌이 상 분리된 후 물은 계 외로 버려지고 파라자일렌만 원료 혼합조(32)로 회수된다.
- [67] 제1응축기(35, 42)와 제2응축기(36, 43)에서 응축되지 않은 물질은 질소 가스와 미반응 산소 가스, 응축되지 않고 남은 파라자일렌이 대부분이며, 제3응축기(37, 44)에서 다시 한번 응축시키면, 응축물은 그 양이 많지 않을 뿐 아니라 파라자일렌 농도가 상대적으로 높아 응축물 전량을 반응기(34, 41)로 회수하는 것이 좋다.
- [68] 제3응축기(37, 44) 내지 제n 또는 제m 응축기(38, 45)를 통해서도 응축되지 않은 파라자일렌은 최종적으로 흡착설비(38, 45) 또는 기타 기체 내의 유기물을 회수하는 설비를 이용하여 완벽하게 회수하며, 이를 통해 대기 중에 방출되는 휘발성 유기 화합물의 농도를 낮추어 환경 오염을 방지하는 효과도 얻을 수 있다.
- [69] 상기 언급된 파라자일렌 회수 방법은 제1산화반응과 제2산화반응 모두 동일하다.
- [70] 그러나, 제1산화반응의 경우에는 제1산화반응기 내 파라자일렌의 농도가 상대적으로 높은 편이므로 전환율 증가, 유동성 조절 등을 목적으로 제1산화반응기(34)로 환류되는 물의 양을 적절히 조절함으로써 제1산화반응기

내 물 농도를 30~60wt%로 높게 유지하는 것이 중요하다. 반면 제2산화반응의 경우에는 제2산화반응기 내 파라자일렌 농도가 낮아 제2산화반응기 상부로 기화되는 파라자일렌의 양이 상대적으로 적다. 따라서 제2산화반응기 상부 응축기를 통해 응축된 응축물은 물 농도가 상대적으로 매우 높은 편이며, 제2산화반응의 제1응축기(42) 및 제2응축기(43)에서 응축된 응축물은 제2산화반응기(41), 디캔터(47) 이외에 결정조(48)로 일부 투입되어 파라톨루익산의 유동성을 개선하기 위해 사용된다는 점이 차이가 있다.

- [71] 또한, 상기 제1산화반응기 상부 응축기에서 응축되는 응축물 중에서 제1산화반응기 내로 투입되는 물의 양은 상기 제1산화반응기 내 액체 중 물의 농도가 1~80wt%가 되는 범위이며;
- [72] 상기 제2산화반응기 상부 응축기에서 응축되는 응축물 중에서 제2산화반응기 내로 투입되는 물의 양은 상기 제2산화반응기 내 액체 중 물의 농도가 30~80wt%가 되는 범위이고, 나머지 물은 디캔터를 통해 계외로 버려지거나 결정조에 투입될 수 있다.
- [73] 상기 흡착설비는 각 산화반응기 상부 응축기의 뒷단에 부착될 수 있다. 또한, 상기 흡착설비는 활성탄(activated carbon) 및 활성탄 섬유(activated carbon fiber) 중에서 선택되는 흡착제를 사용할 수 있다.
- [74] 상기 흡착설비에서 회수되는 파라자일렌은 원료 혼합조로 투입될 수 있다.

유리한 효과

- [75] 본 발명에 따르면 아세트산 및 브롬과 같은 강한 부식성 물질을 사용하지 않고 물 용매와, 망간염 및/또는 코발트염의 촉매 조합을 사용하므로 친환경적인 방법으로 테레프탈산을 제조할 수 있다.
- [76] 또한, 본 발명에 따른 전체 2단계의 산화반응 공정 및 제1산화반응에서 파라자일렌의 농도 조절을 통해, 반응 중간체의 생성 및 파라자일렌의 연소를 감소시켜 실질적으로 테레프탈산의 수율을 증가시킬 수 있다.
- [77] 또한, 본 발명에 따르면 종래 아세트산 용매의 회수를 위한 복잡한 설비를 사용하지 않음으로써 전체 공정을 단순화시킬 수 있다.
- [78] 또한, 본 발명의 제조방법은 부식성이 없는 물질을 사용하는 방법이므로 설비의 재질로서 통상적으로 사용하는 SUS304 또는 SUS316 등의 재질을 채용해도 문제가 없으며 이로 인해 설비 투자비나 납기 등을 획기적으로 개선할 수 있다.
- [79] 또한, 본 발명의 제조방법에서는 물을 용매로 사용하므로 통상적으로 물을 용매로 사용하는 정제공정과 일체화시켜 공정을 구성할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [80] 도 1은 미국 특허 제2,833,816호에 따라 파라자일렌으로부터 테레프탈산을 제조하는 공정도이다.
- [81] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 파라자일렌으로부터 테레프탈산을

제조하는 공정도이다.

- [82] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [83] 1: 공기 압축기 2: 원료 혼합조
- [84] 3: 산화 반응기 4: 컨테이너 시스템
- [85] 5: 제1결정조 6: 제2결정조
- [86] 7: 제3결정조 8: 고액분리기
- [87] 9: 조 테레프탈산 건조기 10: 조 테레프탈산 임시 저장소
- [88] 11: 고압 흡수탑 12: 탈수탑
- [89] 13: 메틸아세테이트 처리 시스템 14: 브롬 처리 시스템
- [90] 15: 가스 익스팬더 16: 모액 드럼
- [91] 31: 공기 압축기 32: 원료 혼합조
- [92] 33: 파라자일렌 저장조 34: 제1산화반응기
- [93] 35: 제1산화반응의 제1응축기 36: 제1산화반응의 제2응축기
- [94] 37: 제1산화반응의 제3응축기 38: 파라자일렌 회수기
- [95] 39: 응축수 드럼 40: 디캔터
- [96] 41: 제2산화반응기 42: 제2산화반응의 제1응축기
- [97] 43: 제2산화반응의 제2응축기 44: 제2산화반응의 제3응축기
- [98] 45: 파라자일렌 회수기 46: 응축수 드럼
- [99] 47: 디캔터 48: 결정조
- [100] 49: 고액 분리기 50: 모액 드럼
- [101] 51: 가스 익스팬더

발명의 실시를 위한 형태

[102] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[103] [실시예]

[104] 아래 실시예에서는 제1산화반응과 제2산화반응에서 반응물 및 촉매의 농도와 비율, 반응 온도, 교반기의 회전 속도, 공기 투입량, 반응 시간에 따른 결과를 제시하였다. 반응은 회분식 반응기에서 공기만 연속적으로 투입하였다. 반응 결과의 분석을 위해 반응 도중에 반응기로부터 배출되는 가스의 실시간 성분 측정값, 최종 생성물에 대한 액체 크로마토그래피 분석값을 참고하였다. 반응 결과를 비교하기 위한 지표로서, 파라자일렌의 전환율 및 파라자일렌의 연소율을 아래 식에 따라 측정하였다.

[105]
$$\text{파라자일렌의 전환율(\%)} = (\text{연소된 파라자일렌(PX)} + \text{산화반응에 참여한 파라자일렌}) / (\text{반응기에 투입된 파라자일렌}) \times 100$$

[106]
$$\text{파라자일렌의 연소율(\%)} = (\text{연소된 파라자일렌}) / (\text{연소된 파라자일렌} + \text{산화반응에 참여한 파라자일렌}) \times 100$$

- [107] [실시예 1] 제1산화반응
- [108] 실시예 1은 제 1산화반응을 단독으로 수행할 경우 반응성능을 보여주기 위한 것이다.
- [109] 5L 규모 산화반응기를 사용하였고, 반응물 총량은 2,100g이며, 파라자일렌(PX) 30wt%, 파라톨루익산(p-tol) 30wt%, 물 40wt%, Mn(CH₃COO)₂ 3,000ppm, Co(CH₃COO)₂ 1,000ppm, 및 공기 10L/min 투입하고, 반응온도 150°C, 반응압력 12 kg/cm²에서 2시간 동안 산화 반응을 수행하였다.
- [110] 반응 결과, 파라자일렌(PX)의 전환율은 70.5%이고, 파라자일렌의 연소율은 1.5% 이었다.
- [111] [실시예 2] 제2산화반응
- [112] 실시예 2는 제 2산화반응을 단독으로 수행할 경우 반응성능을 보여주기 위한 것이다.
- [113] 5L 규모 산화반응기를 사용하였고, 반응물 총량은 2,300g이며, 파라자일렌(PX) 5wt%, 파라톨루익산(p-tol) 49.5wt%, 물 45wt%, Mn(CH₃COO)₂ 3,900ppm, Co(CH₃COO)₂ 1,300ppm, 및 공기 7L/min을 투입하고, 반응온도 180°C, 반응압력 25kg/cm²에서 2시간 동안 산화 반응을 수행하였다.
- [114] 반응 결과, 파라자일렌(PX)의 전환율은 100%이고, 파라자일렌의 연소율은 2.0% 이었다.
- [115] [실시예 3] 제1산화반응 후 제2산화반응
- [116] 상기 실시예 1에서와 동일한 조건으로 제1산화반응 실시 후, 파라자일렌(PX), 파라톨루익산(p-tol), 물의 농도를 별도로 조절하지 않는 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 조건으로 제2산화반응을 연속적으로 실시하였다. 제1산화반응과 제2산화반응 각각에 대하여 2시간씩 반응을 수행한 결과, 파라자일렌(PX)의 전환율은 100%이고, 파라자일렌의 연소율은 3.8% 이었다.
- [117] 실시예 3은 두 단계의 반응을 연속적으로 수행할 경우 실제로 반응성능이 어떻게 나타나는지를 보여주는 예이며 실시예 1과 2의 결과를 산술적으로 고려한 결과와 비교가 가능하다.
- [118] [참조예 1 및 2] 제1산화반응
- [119] 하기 표 1과 같은 반응조건에서 상기 제1산화반응을 수행하고, 그 결과를 표 2에 표시하였다.
- [120] 표 1

Đ	PX(g)/PX(wt%)	p-tol(g)/p-tol(wt %)	water(g)/water(wt %)	Mn-Acetate (ppm)	Co-Acetate(ppm)	온도(°C)	압력(kgf/cm ² g)
참조예 1	504/24	675/32	912/44	3000	1000	150	15
참조예 2	756/36	568/27	768/37	3000	1000	150	15

[121] 표 2

Đ	PX burning ratio(%)	4-CBA	p-tol	TA
참조예 1	1.9	3.0 Đ	82.5 Đ	12.9 Đ
참조예 2	1.8	2.8 Đ	84.1 Đ	11.3 Đ

[122] 참조예 1 및 2를 통해, 파라자일렌 (PX) 농도 증가 시 파라자일렌 연소가 감소하고 4-카르복시벤즈알데히드 (4-CBA) 생성이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[123] 또한, 파라자일렌 농도 증가 시 파라톨루익산 (p-tol) 생성이 증가했으며 증가되는 정도는 PX 증가비율에 비해 낮았고, 파라자일렌 농도 증가 시 테레프탈산(TA) 생성 감소하나 감소 비율이 PX 증가비율에 비해 낮았다.

[124] 상기 참조예 1 및 2로부터 제1산화반응에서 파라자일렌 농도가 높을수록 반응성능이 좋다는 것을 알 수 있다.

[125] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

- [1] 파라자일렌의 액상산화(liquid phase oxidation)에 의해 테레프탈산을 제조하는 방법으로서,
 제1산화반응기에서 물 용매와, 망간염 및 코발트염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 제1촉매의 존재 하에 100~170°C에서 상기 파라자일렌을 산화시켜 테레프탈산 및 파라톨루익산을 얻는 제1산화반응;
 및
 제2산화반응기에서 물 용매와, 망간염 및 코발트염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 제2촉매의 존재 하에 150~220°C에서 상기 제1산화반응의 미반응된 파라자일렌 및 반응 결과물을 산화시켜 테레프탈산을 얻는 제2산화반응을 포함하고,
 상기 제1산화반응의 시작점에서 상기 제1산화반응기 내 액체 중 상기 파라자일렌의 농도를 30~90wt%로 조절하는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [2] 제1항에 있어서, 상기 제1산화반응 중 상기 제1산화반응기의 상부로 기화되는 미반응된 파라자일렌 및 물을 포함하는 기체는 제1산화반응기 상부 응축기에서 응축되어 회수되고, 상기 제1산화반응기 상부 응축기에서 미응축되는 기체 내에 포함되는 파라자일렌은 흡착설비에서 회수되며;
 상기 제2산화반응 중 상기 제2산화반응기의 상부로 기화되는 미반응된 파라자일렌 및 물을 포함하는 기체는 제2산화반응기 상부 응축기에서 응축되어 회수되고, 상기 제2산화반응기 상부 응축기에서 미응축되는 기체 내에 포함되는 파라자일렌은 흡착설비에서 회수되는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [3] 제2항에 있어서, 상기 제1산화반응기 상부 응축기는 n개($n=2\sim 10$ 의 정수)이며, 상기 제1산화반응기의 상부로 기화되는 기체를 응축시키는 응축기의 순서에 따라 차례로 제1산화반응의 제1응축기, 제1산화반응의 제2응축기, ..., 제1산화반응의 제n응축기라고 할 때,
 상기 제1산화반응의 제1응축기 및 제1산화반응의 제2응축기에서 응축되는 응축물은 제1산화반응기 및 디캔터로 투입되며, 상기 디캔터로 투입되는 응축물은 상 분리된 후 파라자일렌은 원료 혼합조로 투입되고 물은 계외로 방출되며,
 상기 제1산화반응의 제3응축기 내지 제1산화반응의 제n응축기에서 응축되는 응축물은 제1산화반응기로 투입되며;
 상기 제2산화반응기 상부 응축기는 m개($m=2\sim 10$ 의 정수)이며, 상기 제2산화반응기의 상부로 기화되는 기체를 응축시키는 응축기의 순서에 따라 차례로 제2산화반응의 제1응축기, 제2산화반응의 제2응축기, ..., 제2산화반응의 제m응축기라고 할 때,

상기 제2산화반응의 제1응축기 및 제2산화반응의 제2응축기에서 응축되는 응축물은 제2산화반응기 및 디캔터로 투입되며, 상기 디캔터로 투입되는 응축물은 상 분리된 후 파라자일렌은 원료 혼합조로 투입되고 물은 계외로 방출되며,

상기 제2산화반응의 제3응축기 내지 제2산화반응의 제m응축기에서 응축되는 응축물은 제2산화반응기로 투입되며;

상기 흡착설비에서 회수되는 파라자일렌은 원료 혼합조로 투입되는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.

- [4] 제3항에 있어서, 상기 제1산화반응기 상부 응축기에서 응축되는 응축물 중에서 제1산화반응기 내로 투입되는 물의 양은 상기 제1산화반응기 내 액체 중 물의 농도가 1~80wt%가 되는 범위이며;
상기 제2산화반응기 상부 응축기에서 응축되는 응축물 중에서 제2산화반응기 내로 투입되는 물의 양은 상기 제2산화반응기 내 액체 중 물의 농도가 30~80wt%가 되는 범위이고, 나머지 물은 디캔터를 통해 계외로 버려지거나 결정조에 투입되는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [5] 제2항에 있어서, 상기 흡착설비는 활성탄(activated carbon) 및 활성탄 섬유(activated carbon fiber) 중에서 선택되는 흡착제를 사용하는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [6] 제2항에 있어서, 제1산화반응기 상부 응축기 중 제1응축기의 온도는 120 내지 160 °C로 조절하고, 제2응축기의 온도는 80 내지 120 °C로 조절하고, 제3응축기 내지 제n응축기의 온도는 각각 독립적으로 10 내지 80 °C로 조절하고, 제2산화반응기 상부 응축기 중 제1응축기의 온도는 140 내지 180 °C로 조절하고, 제2응축기의 온도는 120 내지 160 °C로 조절하고, 제3응축기 내지 제n응축기의 온도는 각각 독립적으로 20 내지 120 °C로 조절하는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [7] 제1항에 있어서, 산화반응 이후 고액분리기를 통해 고체인 테레프탈산으로부터 분리되는 액상의 반응 중간체 및 촉매의 환류 스트림은 상기 제1산화반응기 또는 제2산화반응기로 투입되는 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [8] 제1항에 있어서, 상기 제1산화반응에서 반응 압력은 5~25kgf/cm²g이며, 제2산화반응에서 반응 압력은 10~30kgf/cm²g인 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [9] 제1항에 있어서, 상기 제1산화반응에서 상기 제1산화반응기 내 액체 중 상기 파라톨루익산의 농도가 1~70wt%인 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [10] 제1항에 있어서, 상기 제1산화반응에서 상기 제1산화반응기 내 액체 중 상기 물의 농도가 1~80wt%이고, 상기 제2산화반응에서 상기

제2산화반응기 내 액체 중 상기 물의 농도가 30~80wt%인 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.

- [11] 제1항에 있어서, 상기 제1산화반응 및 상기 제2산화반응에서 상기 망간염 및 상기 코발트염은 각각 망간 아세테이트 및 코발트 아세테이트인 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [12] 제1항에 있어서, 상기 제1산화반응에서 상기 제1산화반응기 내 액체 중 상기 제1축매의 농도는 200~10,000ppm이고, 상기 제2산화반응에서 상기 제2산화반응기 내 액체 중 상기 제2축매의 농도는 1,000~10,000ppm인 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [13] 제1항에 있어서, 상기 제1산화반응에서 상기 제1축매는 망간염/코발트염의 중량비가 0~10이고, 상기 제2산화반응에서 상기 제2축매는 망간염/코발트염의 중량비가 0~10인 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [14] 제1항에 있어서, 상기 제2산화반응에서 상기 제2산화반응기 내 액체 중 상기 파라톨루익산의 농도는 20~70wt%인 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.
- [15] 제1항에 있어서, 상기 제1산화반응에서 반응 시간은 0.5~4시간이고, 상기 제2산화반응에서 반응 시간은 0.5~5시간인 것이 특징인 테레프탈산의 제조방법.

Fig. 1

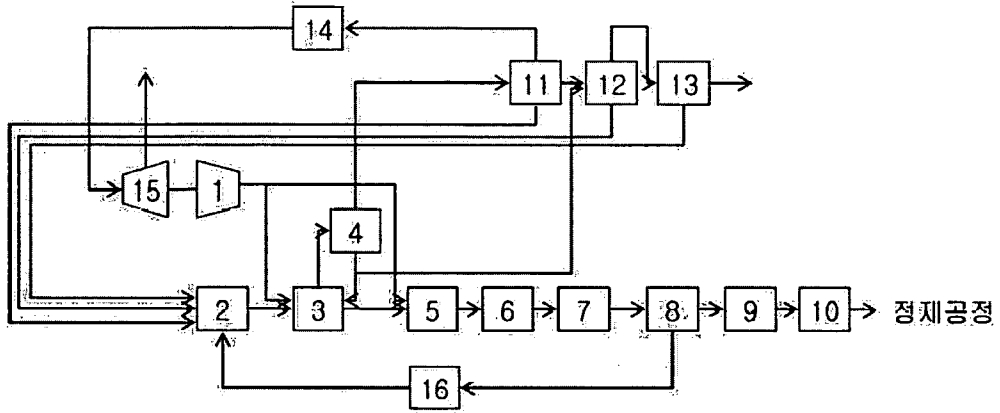


Fig. 2

